

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10158065 A**

(43) Date of publication of application: 16.06.98

(51) Int. Cl.

**C04B 35/583**

(21) Application number: 08317699

(71) Applicant: **SUMITOMO ELECTRIC IND LTD**

(22) Date of filing: 20.11.96

(72) Inventor: **SUMIYA HITOSHI**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-158065

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月16日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 4 B 35/583

C 0 4 B 35/58

1 0 3 P

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平8-317699

(22) 出願日 平成 8 年(1996)11月28日

(71) 出願人 000002130

住友電気工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番33号

(72) 発明者 角谷 均

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目 1 番 1 号 住友

電気工業株式会社伊丹製作所内

(74) 代理人 弁理士 深見 久郎 (外 2 名)

(54) 【発明の名称】 立方晶窒化ホウ素焼結体およびその製造方法

(57) 【要約】

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 低圧相窒化ホウ素を高温高压下で直接変換させると同時に焼結させて立方晶窒化ホウ素焼結体を製造する方法において、

ホウ素と酸素を含む化合物を、炭素と窒素とを含む化合物で還元することにより出発物質としての前記低圧相窒化ホウ素を準備することを特徴とする、立方晶窒化ホウ素焼結体の製造方法。

【請求項2】 前記立方晶窒化ホウ素への直接変換は、前記ホウ素と酸素とを含む化合物の沸点以上の温度で前記低圧相窒化ホウ素を非酸化性雰囲気で加熱した後、行なわれることを特徴とする、請求項1に記載の立方晶窒化ホウ素焼結体の製造方法。

【請求項3】 前記低圧相窒化ホウ素には0.08～1重量%の酸素が含まれていることを特徴とする、請求項1または2に記載の立方晶窒化ホウ素焼結体の製造方法。

【請求項4】 前記立方晶窒化ホウ素への直接変換は、前記低圧相窒化ホウ素の粉末を非酸化性雰囲気で加熱した後、成形することによって成形体を得て、その成形体をさらに加熱した後、行なわれることを特徴とする、請求項1～3のいずれか1項に記載の立方晶窒化ホウ素焼結体の製造方法。

【請求項5】 低圧相窒化ホウ素を高温高压下で直接変換させると同時に焼結させて製造された立方晶窒化ホウ素焼結体であって、

その立方晶窒化ホウ素焼結体の(220)面のX線回折強度( $I_{220}$ )と、(111)面のX線回折強度( $I_{111}$ )との比( $I_{220}/I_{111}$ )が0.1以上であることを特徴とする、立方晶窒化ホウ素焼結体。

【請求項6】 前記立方晶窒化ホウ素焼結体の立方晶窒化ホウ素結晶の粒径が $1\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする、請求項5に記載の立方晶窒化ホウ素焼結体。

【請求項7】 硬度が $4500\text{Kg/mm}^2$ 以上であることを特徴とする、請求項5または6に記載の立方晶窒化ホウ素焼結体。

【請求項8】 非酸化性雰囲気での耐熱温度が $1200^\circ\text{C}$ 以上であることを特徴とする、請求項5～7のいずれか1項に記載の立方晶窒化ホウ素焼結体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、立方晶窒化ホウ素焼結体およびその製造方法に関し、特に、低圧相窒化ホウ素を直接変換させると同時に焼結させることにより得られる立方晶窒化ホウ素焼結体およびその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】立方

という特徴があるため、従来より鉄系材料の切削工具として用いられている。

【0003】切削工具として用いられるcBNの焼結体は、一般に、cBNの粉末を、TiN、TiC、Coなどからなるバインダを用いて超高压下で焼結することにより製造される。このようにして得られたcBN焼結体には10～40体積%程度の不純物が含まれる。この不純物は、バインダを構成するTiN、TiC、Coなどである。この不純物がcBN焼結体の強度、耐熱性、熱放散性を低下させる原因となり、特に、鉄系材料を高速で切削加工する場合には、刃先に欠損や亀裂が生じやすく、切削工具としての寿命が短くなるという問題がある。

【0004】このような問題を解決するために、バインダを用いないでcBN焼結体を製造する方法が知られている。この方法では、六方晶窒化ホウ素(以下、「hBN」と称する)を原料とし、ホウ窒化マグネシウムなどの触媒を用いてこの原料を反応・焼結させてcBN焼結体を製造している。このようにして得られた焼結体には不純物が少なくcBN粒子が強く結合しているために熱伝導率が $6\sim 7\text{W/cm}\cdot^\circ\text{C}$ と高い。そのため、この焼結体は、ヒートシンク材やTABボンディングツールなどに用いられている。しかし、この焼結体中にはホウ窒化マグネシウムなどの触媒が残留しているため、熱を加えると、この触媒とcBNとの熱膨張差により、cBN焼結体に微細なクラックが入りやすい。したがって、この焼結体の耐熱温度は $700^\circ\text{C}$ 程度と低く、切削工具として使えないという問題がある。また、cBN粒子の粒径が $10\mu\text{m}$ 前後と大きいため、熱伝達率が高いものの、強度が低くなる。その結果、この焼結体を切削工具の刃先とした場合には、大きな負荷で断続的に切削することが困難となる。

【0005】一方、バインダや触媒を用いずにhBNを超高温高压下でcBN焼結体に直接変換する方法も知られている。たとえば、特開昭47-34099号公報や特開平3-159964号公報には、hBNを圧力 $7\text{GPa}$ 、温度 $2100^\circ\text{C}$ 以上に保ち、cBN焼結体を得る方法が記載されている。しかし、これらの方法では、工業生産をするにはコストや生産性などの問題がある。また、これらの方法では、高温中で焼結するため、cBNの結晶が大きく成長しやすい。そのため、焼結体の強度が低くなり、切削工具として使用した場合には、刃先が欠けるなどの問題がある。また、この方法で用いられているhBNは、 $\langle 111 \rangle$ 方向に配向しやすいため、この原料から製造されたcBN焼結体も、 $\langle 111 \rangle$ 方向に配向しやすくなる。そのため、この方法によって得られたcBN焼結体を切削工具として使用した場合に、層状亀裂や剥離などが生じるという問題がある。

「p BN」と称する。)を原料にしてc BN焼結体を製造する方法が、特公昭63-394号公報や特開平8-47801号公報に記載されている。しかし、これらの方法では、工業生産するにはコストや生産性などの問題がある。また、これらの方法では、原料として用いるp BNが極めて高価であること、圧縮h BN (compressed hBN) がc BN焼結体中に残留しやすいこと、c BN焼結体の配向性が強いと層状亀裂や剥離が生じやすいことなどが問題となる。

【0007】また、バインダや触媒を使わずにより低い温度条件でc BN焼結体を製造する方法として、原料となる六方晶窒化ホウ素の粒子の平均粒径を $3\mu\text{m}$ 以下とし、この原料を圧力6 GPa、温度 $1100^\circ\text{C}$ に保つことにより、c BN焼結体を得る方法が特公昭49-27518号公報に記載されている。しかし、この方法では、原料となる六方晶窒化ホウ素が微粉であるため、この六方晶窒化ホウ素が数%の酸化ホウ素不純物や吸着ガスを含む。したがって、この不純物や吸着ガスの作用により、焼結が十分に進行しないという問題がある。また、c BN焼結体中にホウ素の酸化物が含まれるため、焼結体の硬度、強度、耐熱性が低くなり、切削工具として用いることができないという問題がある。

【0008】そこで、この発明は上述のような問題点を解決するためになされたものであり、切削工具として十分な強度、硬度、耐熱性および放熱性を有するc BN焼結体およびその製造方法を提供することである。

#### 【0009】

【課題を解決するための手段】この発明に従った立方晶窒化ホウ素焼結体の製造方法は、低压相窒化ホウ素を高温高压下で直接変換させると同時に焼結させて立方晶窒化ホウ素焼結体を製造する方法であって、ホウ素と酸素を含む化合物を、炭素と窒素を含む化合物で還元することにより、出発物質としての低压相窒化ホウ素を準備することを特徴とするものである。ここで、低压相窒化ホウ素(低压相BN)とは、熱力学的に低压域で安定な窒化ホウ素で、六方晶系グラファイト型構造に類似した六方晶BN(h BN)、菱面体BN(r BN)、乱層構造のBN(t BN)および非晶質のBN(a BN)を含む。一方、c BNは、高压下で安定で、高压相BNとも呼ばれる。

【0010】このような製造方法を採用することにより、出発物質としての低压相窒化ホウ素は高温で熱処理しても配向しにくくかつ結晶粒子も大きくならないという特徴がある。したがって、この低压相窒化ホウ素から高温高压下で直接変換することにより得られるc BN焼結体は、配向しにくく、言い換えれば等方性であり、かつ結晶粒子の径が小さいものとなる。その結果、切削工具として十分な強度および硬度を有するc BN焼結体を得ることができる。

【0011】また、立方晶窒化ホウ素への直接変換は、

ホウ素と酸素とを含む化合物の沸点以上の温度で低压相窒化ホウ素を非酸化性雰囲気中で加熱した後行なわれることが好ましい。この場合、ホウ素と酸素とを含む化合物や吸着ガスが加熱により揮発するため、低压相窒化ホウ素中にホウ素と酸素とを含む化合物や吸着ガスが残らない。そのため、c BN粒子間の結合強度が大きくなり、強度、硬度だけでなく、切削工具としての耐熱性および放熱性に優れたc BN焼結体を得ることができる。また、c BNへの変換を阻害する、酸素とホウ素とを含む化合物を揮発させるため、c BNに変換しやすくなる。そのため、従来の直接変換法のように、c BN焼結体中にh BNが残留することがない。その結果、マイルドな圧力、温度条件で高強度のc BN焼結体を得ることができる。

【0012】また、低压相窒化ホウ素には0.08~1重量%の酸素が含まれていることが好ましい。酸素の含有量を0.08重量%以上としたのは本発明による低結晶性低压相BNには除去不可能な酸素が0.08重量%未満含まれるからである。また、酸素の含有率が1重量%を超える低压相窒化ホウ素は、c BNに変換しにくい。そのため、このような低压相BNを出発物質とすれば、c BN焼結体の内部に未変換の低压相BNが残留することになり強度、硬度が低下することになる。

【0013】また、立方晶窒化ホウ素への変換は、低压相窒化ホウ素の粉末を非酸化性雰囲気中で加熱した後成形することによって成形体を得て、その成形体をさらに加熱した後、行なわれることが好ましい。この場合、成形体を加熱することにより、成形体中に含まれる吸着ガスが除去される。したがって、c BNの粒子間の結合強度が大きくなり、c BNの強度、硬度、耐熱性および放熱性がさらに向上する。

【0014】この発明の立方晶窒化ホウ素焼結体は、低压相窒化ホウ素を高温高压下で直接変換させると同時に焼結させて得られるものであって、その立方晶窒化ホウ素焼結体の(220)面のX線回折強度( $I_{220}$ )と、(111)面のX線回折強度( $I_{111}$ )との比( $I_{220}/I_{111}$ )が0.1以上である。この場合、 $I_{220}$ の割合が比較的大きいため立方晶窒化ホウ素焼結体が等方性であり、強度、硬度、耐熱性および放熱性に優れたc BN焼結体を得ることができる。ここで、 $I_{220}/I_{111}$ が0.1未満であれば、c BN焼結体は、 $\langle 111 \rangle$ 方向への配向が強いといえる。すなわち、この場合、c BN焼結体は、異方性であるため、層状亀裂や剥離が生じやすくなる。

【0015】また、立方晶窒化ホウ素焼結体中の立方晶窒化ホウ素結晶の粒径は $1\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。この場合、c BNの結晶が小さいため、c BN焼結体の強度をさらに上げることができる。ここで、立方晶窒化ホウ素の結晶の粒径が $1\mu\text{m}$ を超えると、粒内破壊が生じやすくなる。

る。

【0016】また、立方晶窒化ホウ素焼結体の硬度は4500Kg/mm<sup>2</sup>以上であることが好ましい。

【0017】また、立方晶窒化ホウ素焼結体は、非酸化性雰囲気での耐熱温度が温度1200℃以上であることが好ましい。

【0018】

【実施例】

実施例1

まず、酸化ホウ素(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)とメラミン(C<sub>3</sub>N<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)を3:1のモル比で配合し、乳鉢を用いて均一に混合した。この混合物を管状炉に入れて窒素ガス中で温度950℃で2時間熱処理することにより粉末を得た。この粉末をエタノールで洗浄して未反応のB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を除去した。さらに、この粉末を高周波炉で窒素ガス中温度2100℃で2時間熱処理して窒素ホウ素の粉末を得た。ガス分析により、窒素ホウ素の粉末中の酸素含有量を測定すると0.66重量%であった。また、窒素ホウ素粉末の結晶構造をX線回折により調べた、X線源としてCuKα線源を用いた。X線の波長は1.54Åであった。このX線回折により得られた回折線を図1に示す。

【0019】図1から、hBNの(102)面の回折線がなく、hBNの(002)に対応する回折線が非常にブロードで、等方的に結晶が成長していることがわかる。また、hBNの(002)面の回折線の半値幅(図中W:単位degree)を求めた。Wを以下の式に代入し、ラジアン半値幅BMを求めた。

【0020】

【数1】

$$BM = \frac{\pi}{180} \times W$$

【0021】ラジアン半値幅BMと、機械誤差BS(=4.0×10<sup>-3</sup>)を以下の式に代入し、真の半値幅Bを求めた。

【0022】

【数2】

$$B = \sqrt{(BM)^2 - (BS)^2}$$

【0023】真の半値幅Bと、X線の波長(λ=1.54Å)、(002)面で回折が起きるときの角度(図1のAの半分の値)より結晶粒子の直径tを、以下に示す式から算出した。

【0024】

【数3】

$$t = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta}$$

成形し、直径8mm、厚さ3mmの成形体を作製した。この成形体を高周波炉で、窒素ガス中、温度2100℃で2時間熱処理した。次に、この成形体をモリブデン(Mo)からなるカプセルに入れ、ベルト型超高压発生装置で圧力6.5GPa、温度1850℃に15分間保つことによりcBN焼結体を得た。

【0026】この焼結体の構造をX線回折によって調べたところ、cBNのみからなることがわかった。また、X線回折において、cBNの(220)面の回折強度I<sub>220</sub>と、cBNの(111)面の回折強度I<sub>111</sub>との比率I<sub>220</sub>/I<sub>111</sub>は0.18であった。このことから、このcBN焼結体は、配向性が小さく、等方性の焼結体であることがわかった。また、このcBN焼結体の微細構造を透過型電子顕微鏡で観察したところ、cBNの結晶粒子の大きさは約0.5μmであり、微細なものであることがわかった。また、この観察により、結晶粒子間には不純物がなく、結晶粒子同士が強く結合していることがわかった。

【0027】次に、このようにして得られたcBN焼結体の硬度をマイクロニップ圧子で測定したところ、硬度は5500Kg/mm<sup>2</sup>であり、硬度が高いことがわかった。また、レーザフラッシュ法で熱伝導率を測定すると、約6W/cm・℃であり、熱伝導率が高いことがわかった。また、真空炉で熱処理をする前の硬度と、真空炉で熱処理した後の硬度とを比較することにより、耐熱性を評価したところ、このcBN焼結体は、温度1350℃まで安定であり、耐熱性が高いことがわかった。また、本発明により得られたcBN焼結体から切削工具を製作し、鋳鉄の断続高速切削テストを行なった。また、Coをバインダとして形成されたcBN焼結体からなる市販の切削工具についても鋳鉄の断続高速切削テストを行なった。この2つのテストから、この発明のcBN焼結体から製作した切削工具は、市販の切削工具に対して10倍の寿命があることがわかった。

【0028】実施例2

実施例1では酸化ホウ素とメラミンの混合物を管状炉で、窒素ガス中、温度950℃で2時間熱処理したが、実施例2では酸化ホウ素とメラミンの混合物を、管状炉で、窒素ガス中、温度850℃で2時間熱処理した。その他の製造工程に関しては、実施例1と同様とした。このようにして得られた低压相BN粉末の酸素含有量をガス分析により測定すると0.8重量%であった。また、低压相BN粉末の構造をX線回折により調べたところ、X線回折図形には、hBNの(102)面の回折線がなく、hBNの(002)面回折に対応する回折線が非常にブロードであったことから、この低压相BN粉末を構成する低压相BNの結晶粒子はかなり小さいことがわか

【0029】このようにして得られた低圧相BNを原料として、実施例1と同様にしてcBN焼結体を作製した。得られたcBN焼結体の構造をX線回折によって調べたところ、cBNの(220)面の回折強度 $I_{220}$ と、cBNの(111)面の回折強度 $I_{111}$ との比 $I_{220}/I_{111}$ は0.2であり、この焼結体を構成する結晶粒子は等方性であることがわかった。また、このcBN焼結体の結晶の粒径、硬度、熱伝導率、耐熱性は実施例1と同様の値を示し、鋳鉄の断続高速切削テストでも同様の結果を示した。

#### 【0030】実施例3

実施例1では酸化ホウ素とメラミンの混合物を、管状炉で、窒素ガス中、温度950℃で2時間熱処理したが、実施例3では酸化ホウ素とメラミンの混合物を管状炉で、窒素ガス中温度1050℃で2時間熱処理した。それ以外の製造プロセスは、実施例1と同様とした。このようにして得られた低圧相BN粉末の酸素含有量をガス分析により測定すると0.2重量%であった。また、得られた低圧相BN粉末の結晶構造をX線回折により調べたところ、X線回折図形には、hBNの(102)面の回折線がなく、hBNの(002)面回折に対応する回折線がブロードで、結晶性が低いことを示した。また、hBNの(002)面回折に対応する回折線の半値幅と、回折が起こる角度と、X線の波長から、結晶粒子の直径 $t$ を求めた。直径 $t$ は約35nmであった。また、この低圧相BNの粉末の結晶構造を走査型電子顕微鏡で観察したところ、結晶の粒径は1 $\mu$ mであり、微細な結晶からなるものであることがわかった。

【0031】この低圧相BNを原料として実施例1と同様にcBN焼結体を作製した。得られたcBN焼結体の結晶構造をX線回折により調べた。X線回折図形から、cBNの(220)面の回折強度 $I_{220}$ と、cBNの(111)面の回折強度 $I_{111}$ との比 $I_{220}/I_{111}$ は、0.12であり、このcBN焼結体を構成する結晶は等方性であることがわかった。また、このcBN焼結体の硬度、熱伝導性、耐熱性、結晶の粒径は実施例1と同様の値を示した。また、鋳鉄の断続高速切削テストでも同様の結果を示した。

【0032】実施例4

#### 【0034】比較例1

市販されているhBNの成形体を原料として用いた。このhBNの成形体の粒径は3~10 $\mu$ mであった。この成形体を高周波炉に入れ、窒素ガス中、温度2100℃で2時間熱処理してサンプルを得た。このサンプルの酸素含有量をガス分析により測定した。この測定の結果、酸素含有量は0.03重量%であった。サンプルを、実施例1と同様にモリブデンカプセルに入れ、ベルト型超高压発生装置で圧力6.5GPa、温度1850℃に15分間保った。このようにして得られた物質を調べると、ほとんど焼結していないことがわかった。また、この物質中のcBNの割合をX線回折により調べると、cBNは約10体積%であり、残りの約90体積%はhBNのままであった。

#### 【0035】比較例2

市販されているpBNの成形体を原料として用いた。この成形体を高周波炉で窒素ガス中温度2100℃で2時間熱処理してサンプルを得た。このサンプルの酸素含有量をガス分析により測定した。酸素含有量は0.02重量%であった。次に、このサンプルを実施例1と同様にモリブデンカプセルに入れ、ベルト型超高压発生装置で圧力6.5GPa、温度1850℃に15分間保った。このようにして得られた物質を調べると、十分に焼結していないことがわかった。また、この物質中のcBNの割合をX線回折により調べると、約90体積%がcBNであったが、残りの約10体積%はhBNが圧縮されたものであった。

#### 【0036】比較例3

原料として、市販されているhBNの成形体を用いた。この成形体中のhBNの結晶粒径は3~10 $\mu$ mであった。この成形体を高周波炉で窒素ガス中温度2100℃で2時間熱処理してサンプルを形成した。このサンプル中の酸素含有量をガス分析により測定した。酸素含有量は0.03重量%であった。次に、このサンプルをモリブデンカプセルに入れ、ベルト型超高压発生装置で圧力7.7GPa、温度2200℃に15分間保つことにより強固なcBN焼結体を得た。

【0037】このcBN焼結体の構造をX線回折により調べたところ、cBNの(220)面の回折強度 $I_{220}$ と、cBNの(111)面の回折強度 $I_{111}$ との比 $I_{220}/I_{111}$ は、0.12であり、このcBN焼結体を構成する結晶は等方性であることがわかった。また、このcBN焼結体の硬度、熱伝導性、耐熱性、結晶の粒径は実施例1と同様の値を示した。また、鋳鉄の断続高速切削テストでも同様の結果を示した。

行なった。その結果、市販のcBN焼結体からなる工具に比べて約2倍の寿命を示したものの、刃先部が層状に剥離したと思われるような欠損が生じていた。

#### 【0038】比較例4

原料として市販のpBNの成形体を用いた。この成形体を高周波炉で窒素ガス中温度2100℃で2時間熱処理してサンプルを得た。このサンプル中の酸素含有量をガス分析により測定した。酸素含有量は0.02重量%であった。このサンプルをモリブデンカプセルに入れ、ベルト型超高压発生装置で圧力7.5GPa、温度2100℃に15分間保つことにより強固なcBN焼結体を得られた。このcBN焼結体の構造をX線回折によって調べたところ、cBNの(220)面の回折線はほとんど見られず、cBNの(220)面の回折強度 $I_{220}$ と、cBNの(111)面の回折強度 $I_{111}$ との比 $I_{220}/I_{111}$ はほぼ0であることがわかった。このことから、このcBN焼結体は、 $\langle 111 \rangle$ 方向に選択的に配向した非常に異方性の強い焼結体であることがわかった。また、X線回折により、面間隔 $d=3.1\text{Å}$ 付近に圧縮されたhBNがあることがわかった。このcBN焼結体の硬度を測定したところ、硬度は4000Kg/mm<sup>2</sup>であった。また、この焼結体の熱伝導率をレーザフラッシュ法で測定すると、熱伝導率は約4.5W/cm・℃であった。また、このcBN焼結体から切削工具を作製 \*

\*し、鋳鉄の断続高速切削テストを行なったところ、瞬時に刃先が欠損した。刃先の損傷を見ると、層状に剥離している部分が多く見られた。

#### 【0039】比較例5

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とアンモニアを反応させて低結晶の低圧相BNを合成し、これを原料とした。この原料の結晶粒子の粒径は0.5μmであった。この原料の組成を分析すると、約3重量%のB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が含まれていたため、このB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を除去するために高周波炉で窒素ガス中温度2100℃で2時間熱処理した。この熱処理により酸素含有量が0.1重量%程度となったが、hBNの結晶粒子が成長しており、結晶粒子の粒径は3~5μmであった。これを原料として実施例1と同様にcBN焼結体の作製を試みたが、hBNがcBNに変換せず、強固なcBN焼結体は全く得られなかった。

【0040】今回開示された実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明ではなくて特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のcBN焼結体の原料となるhBNのX線回折図形を示す図である。

【図1】

